

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-92122
(P2001-92122A)

(43) 公開日 平成13年4月6日 (2001.4.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 6	G 0 3 F 7/004	5 0 6 2 H 0 2 5
7/11	5 0 3	7/11	5 0 3 5 F 0 4 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 4

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-265408

(22) 出願日 平成11年9月20日 (1999.9.20)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 坂本 好謙

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
応化工業株式会社内

(72) 発明者 渋谷 達彦

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
応化工業株式会社内

(74) 代理人 100101960

弁理士 服部 平八

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止膜形成用組成物及びレジストパターンの形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

防止膜形成用組成物。

【課題】ドライエッチング速度がホトレジストに比べて速い反射防止膜形成用組成物を提供する。

【解決手段】 (A) (i) 一般式化1

 $\text{Si}(\text{OR}^1)_x(\text{OR}^2)_y(\text{OR}^3)_z(\text{OR}^4)_w$ (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基)で表わされる化合物、

(ii) 一般式化2

 $\text{R}^5\text{Si}(\text{OR}^6)_x(\text{OR}^7)_y(\text{OR}^8)_z$ (式中、 R^5 は水素、炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基、 R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ炭素数1～3のアルキル基又はフェニル基)で表わされる化合物及び

(iii) 一般式化3

 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{Si}(\text{OR}^{11})_x(\text{OR}^{12})_y$ (式中、 R^9 及び R^{10} は水素、炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ炭素数1～3のアルキル基又はフェニル基)で表わされる化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、(B) 前記(A)成分と縮合し得る置換基をその構造中に有する少なくとも1種の高吸光性物質を含有することを特徴とする反射

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) (i) 一般式化1

【化1】

$\text{Si}(\text{OR}^1)_a(\text{OR}^2)_b(\text{OR}^3)_c(\text{OR}^4)_d$

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基、 a 、 b 、 c 及び d は、 $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 4$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ であって、かつ $a+b+c+d=4$ の条件を満たす整数である)で表わされる化合物、(ii) 一般式化2

【化2】 $\text{R}^5\text{Si}(\text{OR}^6)_e(\text{OR}^7)_f(\text{OR}^8)_g$

(式中、 R^5 は水素、炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基、 R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ炭素数1～3のアルキル基又はフェニル基、 e 、 f 及び g は、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 3$ 、 $0 \leq d \leq 3$ であって、かつ $e+f+g=3$ の条件を満たす整数である)で表わされる化合物及び(iii) 一般式化3

【化3】 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{Si}(\text{OR}^{11})_h(\text{OR}^{12})_i$

(式中、 R^9 及び R^{10} は水素、炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ炭素数1～3のアルキル基又はフェニル基、 h 及び i は、 $0 \leq h \leq 2$ 、 $0 \leq i \leq 2$ であって、かつ $h+i=2$ の条件を満たす整数である)で表わされる化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、(B) 前記(A)成分と縮合し得る置換基をその構造中に有する少なくとも1種の高吸光性物質を含有することを特徴とする反射防止膜形成用組成物。

【請求項2】請求項1記載の反射防止膜形成用組成物がさらに(C)酸触媒、(D)有機溶媒及び(E)水を含有することを特徴とする反射防止膜形成用組成物。

【請求項3】請求項2記載の反射防止膜形成用組成物の(A)成分及び(B)成分が、酸触媒の作用で加水分解され、かつアルコール含有量が15重量%以下に調整された塗布液であることを特徴とする請求項2記載の反射防止膜形成用組成物。

【請求項4】(A)成分が(i)及び(ii)の化合物からそれぞれ選ばれた2種以上からなり、その配合割合がモル比で1:9～9:1であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の反射防止膜形成用組成物。

【請求項5】(B)成分の配合量が(A)成分の SiO_2 換算の固形分濃度に対して10～40重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の反射防止膜形成用組成物。

【請求項6】(D)成分が多価アルコールの全ての水酸基をアルキルエーテル化した多価アルコールエーテル類であることを特徴とする請求項2記載の反射防止膜形成用組成物。

【請求項7】多価アルコールエーテル類がアルキレングリコールジアルキルエーテルであることを特徴とする請求項6記載の反射防止膜形成用組成物。

【請求項8】請求項3記載の反射防止膜形成用組成物を使用することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、反射防止膜形成用組成物及びレジストパターンの形成方法、さらに詳しくはリソグラフィ技術によりパターン形成を行う際の基板からの反射光の悪影響を低減させ、かつエッチング速度の高い反射防止膜形成用組成物及び該組成物を用いたレジストパターンの形成方法に関する。

【0002】

【従来技術】IC、LSI等の半導体製造工程、液晶表示素子の製造工程、サーマルヘッド等の回路基板の製造工程ではホトレジストを用いた微細加工が行われているが、近年、この微細加工が一段と微細化が要求されるようになり、使用する放射線も遠紫外線(波長300nm以下)からエキシマレーザー光などへと短波長化する傾向にある。こうした放射線の短波長化に伴いホトレジスト層も薄膜化する必要があるが、ホトレジスト膜を薄膜化すると基板面からの反射光による定在波等の悪影響を受け易くなり、良好なレジストパターンの形成を困難にしていた。この問題を解決するものとしてホトレジストと基板との間に反射防止膜(Bottom Anti-Reflective Coating、BARC)を設ける方法が広く検討され、吸光剤とポリマー材料からなる有機型反射防止膜等が反射防止膜として提案された。前記反射防止膜の例として特開平8-87115号公報、特開平9-292715号公報又は特開平10-228113号公報等に記載のヒドロキシアルキル基あるいはアルコキシアルキル基で置換した架橋剤成分、ベンゾフェノン系、ジフェニルスルホン系あるいはジフェニルスルホキシド系の染料成分及び場合によりアクリル系樹脂成分を含有するリソグラフィ用下地材や特開平10-204328号公報に記載のキノリニル基、N、OもしくはSの環置換基を持つキノリニル基、フェナントレニル基、アクリジル基又はアルキレンアントラセン基を含有してなる樹脂バインダー及びグリコールウリル等の架橋材からなる反射防止組成物などが挙げられる。前記有機型反射防止膜形成用材料に要求される特性としては、放射線に対して大きな吸収能を有すること、ホトレジストとインターミキシングを起こさないこと、基板上の段差を平坦化すること、ドライエッチング速度がホトレジストに比べて速くエッチング選択比がとり易い、露光後の現像工程で用いられる現像液に対して十分な耐性を有するなどが挙げられるが、これら公報記載の反射防止膜形成用組成物は、前記特性、特にエッチング速度がホトレジストに比べて速くエッチング選択比をとり易くする点において十分ではなかった。

【0003】また、特開平3-272131号公報、特

開平6-56560号公報にはi線、g線等の露光光に対して吸収能を有する染料成分を含有するSOG組成物を反射防止膜として用いることが記載されているが、これら公報記載の染料成分では高エッチング速度が達成できない上に、ホトレジスト層を現像する際の現像液耐性も不十分で、現像後のエッチング工程において、アンダーカットあるいはサイドエッチングと呼ばれる現象を引き起こし、半導体デバイスに重大な支障をもたらす原因となった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】こうした現状に鑑み、本発明者等は鋭意研究を続けた結果、特定のシラン化合物に前記シラン化合物と縮合し得る置換基をその構造中に有する高吸収性物質を含有させた反射防止膜形成用組成物、さらにこの組成物を有機溶媒中で酸触媒の存在下に加水分解すると、エッチング速度が速く、放射線に対して大きな吸収能を有する上に現像液に対する十分な耐性を有する反射防止膜形成用組成物が得られることを見出した。そして前記反射防止膜形成用組成物を用いることで厚膜の反射防止膜が形成でき基板上に段差があつて平坦化が容易にできることを見出して本発明を完成したものである。すなわち

【0005】本発明は、ドライエッチング速度がホトレジストに比べて速くエッチング選択比がとり易い上に、現像液に対する十分な耐性を有する反射防止膜形成用組成物を提供することを目的とする。

【0006】また、本発明は、基板上の段差を容易に平坦化できる反射防止膜形成用組成物を提供することを目的とする。

【0007】さらに、本発明は、上記反射防止膜形成用組成物を用いたレジストパターンの形成方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、(A)(i)一般式4

【0009】

【化4】

$\text{Si}(\text{OR}^1)_a(\text{OR}^2)_b(\text{OR}^3)_c(\text{OR}^4)_d$

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基、a、b、c及びdは、 $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 4$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ であつて、かつ $a+b+c+d=4$ の条件を満たす整数である)で表わされる化合物、(ii)一般式5

【0010】

【化5】 $\text{R}^5\text{Si}(\text{OR}^6)_e(\text{OR}^7)_f(\text{OR}^8)_g$

(式中、 R^5 は水素、炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基、 R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ炭素数1～3のアルキル基又はフェニル基、e、f及びgは、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 3$ 、 $0 \leq d \leq 3$ であつて、かつ $e+f+g=3$ の条件を満たす整数である)で表わさ

れる化合物及び(iii)一般式6

【0011】

【化6】 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{Si}(\text{OR}^{11})_h(\text{OR}^{12})_i$

(式中、 R^9 及び R^{10} は水素、炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ炭素数1～3のアルキル基又はフェニル基、h及びiは、 $0 \leq h \leq 2$ 、 $0 \leq i \leq 2$ であつて、かつ $h+i=2$ の条件を満たす整数である)で表わされる化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、(B)前記(A)成分と縮合し得る置換基をその構造中に有する少なくとも1種の高吸収性物質を含有することを特徴とする反射防止膜形成用組成物及びレジストパターンの形成方法に係る。

【0012】本発明の反射防止膜形成用組成物を有機溶剤に溶解し、水の存在下で酸触媒の作用で加水分解して得た塗布液、好ましくはアルコール含有量が15重量%以下の塗布液で形成した反射防止膜は、反射光などを十分吸収でき、定在波の悪影響がない上に、エッチング速度がホトレジストに比べて速くエッチング選択比がとり易く厚膜にでき、露光後の現像工程で用いられる現像液に対する十分な耐性を有し、基板上に段差があつても容易に平坦化できる。この反射防止膜形成用組成物中に含有する(A)成分としては、前記(i)、(ii)及び(iii)の化合物から選ばれる少なくとも1種が用いられ、(i)の化合物としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェニルオキシシラン、トリメトキシモノエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、トリエトキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシトリプロポキシシラン、モノメトキシトリフェニルオキシシラン、ジメトキシジプロポキシシラン、トリプロポキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノブトキシシラン、ジメトキシジブトキシシラン、トリエトキシモノプロポキシシラン、ジエトキシジプロポキシシラン、トリブトキシモノプロポキシシラン、ジメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、ジエトキシモノメトキシモノブトキシシラン、ジエトキシモノプロポキシモノブトキシシラン、ジブトキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジブトキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジブトキシモノエトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシモノエトキシモノプロポキシモノブトキシシランなどのテトラアルコキシシランまたはそれらのオリゴマーが挙げられ、中でもテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランまたはそれらのオリゴマーが好ましい。

【0013】また、(ii)の化合物としては、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリフェニルオキシシラン、ジメトキシモノエトキシシラン、ジエトキシモノメトキシシラ

ン、ジプロボキシモノメトキシシラン、ジプロボキシモノエトキシシラン、ジフェニオキシシランモノメトキシシラン、ジフェニオキシモノエトキシシラン、ジフェニルオキシモノプロボキシシラン、メトキシエトキシプロボキシシラン、モノプロボキシジメトキシシラン、モノプロボキシジエトキシシラン、モノブトキシジメトキシシラン、モノフェニルオキシジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロボキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリプロボキシシラン、エチルトリフェニルオキシシラン、プロビルトリメトキシシラン、プロビルトリエトキシシラン、プロビルトリフェニルオキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロボキシシラン、ブチルトリフェニルオキシシラン、メチルモノメトキシジエトキシシラン、エチルモノメトキシジエトキシシラン、プロビルモノメトキシジエトキシシラン、ブチルモノメトキシジエトキシシラン、メチルモノメトキシジプロボキシシラン、メチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、エチルモノメトキシジプロボキシシラン、エチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、プロビルモノメトキシジプロボキシシラン、プロビルモノメトキシジフェニルオキシシラン、ブチルモノメトキシジプロボキシシラン、ブチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、メチルメトキシエトキシシラン、プロビルメトキシエトキシシラン、ブチルメトキシエトキシシラン、メチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、エチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、プロビルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、ブチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシランなどが挙げられ、中でもトリメトキシシラン、トリエトキシシランが好ましい。

【0014】さらに、(iii)の化合物としては、例えばジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジプロボキシシラン、ジフェニルオキシシラン、メトキシエトキシシラン、メトキシプロボキシシラン、メトキシフェニルオキシシラン、エトキシプロボキシシラン、エトキシフェニルオキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルメトキシエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルメトキシプロボキシシラン、メチルメトキシフェニルオキシシラン、エチルジプロボキシシラン、エチルメトキシプロボキシシラン、エチルジフェニルオキシシラン、プロビルジメトキシシラン、プロビルメトキシエトキシシラン、プロビルエトキシプロボキシシラン、プロビルジエトキシシラン、プロビルジフェニルオキシシラン、ブチルジメトキシシラン、ブチルメトキシエトキシシラン、ブチルジエトキシシラン、ブチルエトキシプロボキシシラン、ブチルジプロボキシシラン、ブチルメチルフェニルオキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルメトキシエトキシシラン、ジメチルジエトキシ

シラン、ジメチルジフェニルオキシシラン、ジメチルエトキシプロボキシシラン、ジメチルジプロボキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルメトキシプロボキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルエトキシプロボキシシラン、ジプロビルジメトキシシラン、ジプロビルジエトキシシラン、ジプロビルジフェニルオキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジブチルジプロボキシシラン、ジブチルメトキシフェニルオキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルエチルジプロボキシシラン、メチルエチルジフェニルオキシシラン、メチルプロビルジメトキシシラン、メチルプロビルジエトキシシラン、メチルブチルジメトキシシラン、メチルブチルジエトキシシラン、メチルブチルジプロボキシシラン、メチルエチルエトキシプロボキシシラン、エチルプロビルジメトキシシラン、エチルプロビルメトキシエトキシシラン、ジプロビルジメトキシシラン、ジプロビルメトキシエトキシシラン、プロビルブチルジメトキシシラン、プロビルブチルジエトキシシラン、ジブチルメトキシエトキシシラン、ジブチルメトキシプロボキシシラン、ジブチルエトキシプロボキシシランなどが挙げられ、中でもジメトキシシラン、ジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシランが好ましい。

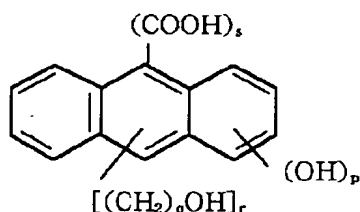
【0015】上記(i)～(iii)の化合物は適宜選択して用いることができるが、中でも(i)と(iii)の化合物の組み合わせたものが現像液耐性、保存安定性の良さから好ましい。前記組合せの配合割合は、モル比で1:9～9:1、好ましくは1:7～5:1の範囲がよい。配合割合が前記範囲を逸脱すると膜にクラックが発生し易くなり、また保存安定性も低下して好ましくない。

【0016】本発明の(B)成分としては、前記(A)成分と縮合し得る置換基をその構造中に有するものであって、ホトレジスト中の感光成分の感光特性波長域における光に対して高い吸収能を有し、基板からの反射光によって生じる定在波や基板表面の段差による乱反射を妨げるものであればよく、特に制限はないが、例えば水酸基及び／又はカルボキシル基の置換した、スルホン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、アントラセン系化合物並びにナフタレン系化合物などが挙げられる。特に少なくとも2個の水酸基を有するビスフェニルスルホン系化合物及びベンゾフェノン系化合物、少なくとも1個の水酸基及び／又はヒドロキシル基を有するアントラセン系化合物、カルボキシル基及び／又は水酸基を有するアントラセン系化合物、少なくとも1個のカルボキシル基及び／又は水酸基が置換したナフタレン系化合物が好ましい。前記ビスフェニルスルホン系化合物としては、例えばビス(ヒドロキシフェニル)スルホン類、ビス(ポリヒドロキシフェニル)スルホン類があり、具体

的にはビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2,3-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2,4-ジヒドロキシ-6-メチルフェニル)スルホン、ビス(5-クロロ-2,4-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2,5-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,4-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシ-6-メチルフェニル)スルホン、ビス(5-クロロ-2,3,4-トリヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2,4,6-トリヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(5-クロロ-2,3-ジヒドロキシフェニル)スルホンが挙げられ、また、ベンゾフェノン系化合物としては、具体的に2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',5,6'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,6-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ-2',4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ-3',4'-ジヒドロキシベンゾフェノンなどが挙げられる。さらに少なくとも1個の水酸基又はヒドロキシアシル基を有するアントラセン系化合物としては、一般式7

【0017】

【化7】



(式中、pは0~8の整数、qは1~10の整数、rは0~6の整数、sは0又は1であり、p、q及びrが同時に0となることがない)で表わされる化合物があり、具体的には1-ヒドロキシアントラセン、9-ヒドロキシアントラセン、アントラセン-9-カルボン酸、1,2-ジヒドロキシアントラセン、1,2-ジヒドロキシ-9-カルボキシアントラセン、1,5-ジヒドロキシアントラセン、1,5-ジヒドロキシ-9-カルボキシアントラセン、9,10-ジヒドロキシアントラセン、1,2-ジヒドロキシ-9-カルボキシアントラセン、1,2,3-トリヒドロキシアントラセン、1,2,3,4-テトラヒドロキシアントラセン、1,2,3,4,5,6-ヘキサヒドロキシアントラセン、1,2,

3,4,5,6,7,8-オクタヒドロキシアントラセン、1-ヒドロキシメチルアントラセン、9-ヒドロキシメチルアントラセン、9-ヒドロキシエチルアントラセン、9-ヒドロキシヘキシルアントラセン、9-ヒドロキシオクチルアントラセン、9,10-ジヒドロキシメチルアントラセンなどが挙げられる。

【0018】ナフタレン系化合物としては、具体的に1-ナフトール、2-ナフトール、1-ナフトリンエタノール、2-ナフトリンエタノール、1,3-ナフトリンジオール、ナフトリン-1-カルボン酸、ナフトリン-2-カルボン酸、ナフトリン-1,4-ジカルボン酸、ナフトリン-2,3-ジカルボン酸、ナフトリン-2,6-ジカルボン酸、ナフトリン-2,7-ジカルボン酸及びナフタレン-1-酢酸などが挙げられる。

【0019】上記高吸収性物質の配合量は、(A)成分のSiO₂換算の固形分濃度で10~50重量%、好ましくは15~40重量%の範囲がよい。前記範囲を逸脱すると反射光の吸収が十分でなく定在波の影響を低減することができない。

【0020】本発明の(C)成分は、従来慣用されている有機酸、無機酸のいずれも使用できる。前記有機酸としては、ギ酸、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、氷酢酸、無水酢酸、プロピオン酸、n-酪酸などのカルボン酸及びベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ナフタレン-1-スルホン酸、ナフタレン-2-スルホン酸などが挙げられ、また、無機酸としては、硫酸、リン酸、硝酸、塩酸などが使用できる。特に得られた塗布液の良さから有機カルボン酸、有機スルホン酸又はそれらの混合物が好ましい。中でも、リン酸、硝酸が好適である。

【0021】上記(C)成分は水の存在下でシラン化合物を加水分解するが、水の添加量は、シラン化合物の合計1モル当たり、1.5~4.0モルの範囲が好ましい。酸触媒は水を添加したのち加えて良いし、また、酸触媒を水と混合して酸水溶液として加えてもよいが、使用する酸触媒の量は、加水分解系中の濃度が300~800ppm、特に400~600ppmの範囲になるように調製されるのがよい。さらに、加水分解反応は、通常5~100時間程度で完了するが、反応時間を短縮させるには、80℃を超えない加熱温度で加熱するのがよい。

【0022】上記各成分を(D)成分の有機溶媒に溶解して反射防止膜形成用塗布液が調製されるが、使用する有機溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールのような一価アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールのような多価アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリ

コールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルのような多価アルコールのモノエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルのようなエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトンのようなケトン類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテルのような多価アルコールエーテルをすべてアルキルエーテル化した多価アルコールエーテル類などが挙げられる。中でも多価アルコールエーテルをすべてアルキルエーテル化した多価アルコールエーテル類、特にアルキレングリコールジアルキルエーテル類が好ましい。

【0023】上記有機溶媒は単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよいが、その使用量はシラン化合物の合計1モル当たり10～30モルの範囲が好ましい。このように調製された塗布液は、そのまま使用できるが、塗布液中の固形分濃度の調整のため、希釈溶媒で希釈してから使用してもよい。前記希釈溶媒としては上記有機溶媒が使用できる。そして、塗布液の調製においては、使用したアルコール溶媒あるいはシラン化合物の加水分解反応により生成するアルコールの量が塗布液全量に対して15重量%以下とすることが重要である。アルコール量が15重量%を超えて残存すると、H-Si基とアルコールが反応して、R-O-Si基が生成し易くなり、塗布液がゲル化し保存安定性が劣る上に、クラックが発生するようになる。アルコール分が過剰に混入した場合には減圧蒸留で除去するが、減圧蒸留は真空度30～300mmHg、好ましくは50～200mmHg、温度20～50℃で2～6時間行うのがよい。

【0024】上記反射防止膜形成用組成物の(A)成分及び(B)成分の配合割合を選択することで形成される反射防止膜は疎又は密となるが、反射防止膜が疎であると屈折率(n)は低くなりエッチング速度は速くなる。一方、反射防止膜が密であると、屈折率が高くなるがエッチング速度は低くなる。さらに(B)成分の配合量により吸光係数(k)が変化するので、本発明の反射防止膜形成用組成物は、使用する放射線により前記n値及びk値を選択するように(A)及び(B)成分の種類、配合量を選択するのがよい。k値についていえば、例えば

放射線をArFエキシマレーザー光としたとき(C)成分をスルホン系化合物又はベンゾフェノン系化合物に、また、KrFエキシマレーザー光のときにはアントラセン系又はナフタレン系化合物を選択することで高いk値が得られ反射防止能が向上する。

【0025】本発明の反射防止膜形成用組成物の使用方法として、シリコンウエーハ、ガラス基板、回路基板などの基板上に本発明の反射防止膜形成用組成物からなる塗布液をスピンナーなどの塗布手段を用いて塗布し、次いで、該塗布膜上にホトレジスト膜を形成し、このレジスト膜に遠紫外線、エキシマレーザー光などの放射線を露光装置を用いて選択的に照射し、現像してレジストパターンを形成したのち、エッチング処理して基板を選択的にエッチングする方法などが挙げられる。

【0026】

【発明の実施の形態】次に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

【0027】

【実施例】実施例1

トリメトキシシラン236.58g(1.44モル)、テトラメトキシシラン108.72g(0.72モル)、アントラセン-9-メタノール28.51g(0.14モル)、プロピルグリコールジメチルエーテル2117.71g(20.4モル)、水129.6g(7.2モル)及び濃硝酸432μlを配合し溶液を得た。この溶液を150mmHg、40℃で4時間減圧蒸留し、固形分濃度9.0重量%、アルコール濃度3.8重量%の反射防止膜形成用組成物を調製した。

【0028】上記反射防止膜形成用組成物をスピンナー法によりシリコンウエーハ上に塗布し、80℃で60秒間乾燥処理を行い、さらに130℃で60秒間加熱し、3000Åの反射防止膜を形成した。

【0029】次に、上記反射防止膜上に化学増幅型ポジ型ホトレジストであるDP-611HL(東京応化工業社製)をスピンナーにより塗布しホトレジスト層を形成した。次いでマスクパターンを介して縮小投影露光装置NSR-2005EX8A(ニコン社製)を用いて露光し、ホットプレート上で140℃にて90秒間ベーク処理を行い、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で、現像処理し、純水にて洗浄してレジストパターンを得た。該レジストパターンの形状をSEM(走査電子顕微鏡)で観察したところ良好な矩形形状をなし、0.18μmのラインアンドスペースパターンであった。

【0030】上記調製した反射防止膜形成用組成物を用いて形成した反射防止膜をフッ素系のエッチングガス(CF₄+CHF₃+He)(OAPM-416:東京応化工業社製)を用いて、30mTorr、出力150W、温度20℃にて、ドライエッチング処理を行った。

そのときのエッチング速度及びホトレジスト膜に対する反射防止膜のエッチング速度の比である選択比を測定したところ、表1のとおりであった。

【0031】上記エッチング速度は膜厚測定器であるプロメトリクス（KLAテンコール社製）を用いてエッチング前の膜厚及び所要時間エッチングした後の膜厚を測定し、反射防止膜の膜減り量を1分間あたりに換算して求めた値である。

【0032】実施例2

トリメトキシシラン236.58g（1.44モル）、
テトラエトキシシラン108.72g（0.72モル）、
ビスフェノールS（ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン）25.89g（0.10モル）、水129.6g（7.2モル）及び濃硝酸432 μ lを配合し溶液を得た。この溶液を150mmHg、40℃で4時間減圧蒸留し、固形分濃度9.0重量%、アルコール濃度3.8重量%の反射防止膜形成用組成物を調製した。

【0033】上記反射防止膜形成用組成物を、実施例1と同様の操作を用いてウェーハ上に塗布して反射防止膜を形成した。該反射防止膜に対して、実施例1と同様の手段を用いてドライエッチング処理を行い、そのエッチング速度、及びホトレジスト膜に対する反射防止膜のエッチング速度の比である選択比を測定した。その結果を表1に示す。

【0034】比較例1

ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン60g及びサマ

*イメル1125-80（三井サイアナミッド社製）60gをプロピレングリコールモノメチルエーテル1200gに溶解させ、下地材溶液を調製した。この下地材溶液をシリコンウェーハ上にスピンナー塗布し、90℃で90秒間乾燥処理を行い、さらに180℃で90秒間加熱し、3000Åの反射防止膜を形成した。前記反射防止膜について、実施例1と同様にして評価を行った。その結果を表1に示す。

【0035】実施例3

メチルトリメトキシシラン8.80g（0.06モル）、テトラメトキシシラン39.35g（0.26モル）、アントラセン-9-メタノール6.80g（0.033モル）、プロピレングリコールジメチルエーテル127.15g（1.21モル）、水22.13g（1.23モル）及び濃硝酸5.2 μ lを配合し溶液を得た。これを固形分濃度7.0重量%に調製した。

【0036】以下、実施例1と同様の手段で0.18 μ mのホトレジストパターンを得た。得られたホトレジストパターンは、良好な矩形の形状をなしていた。さらに実施例1と同様にしてドライエッチング処理を行い、そのエッチング速度及びホトレジスト膜に対する反射防止膜のエッチング速度の比である選択比を測定した。その結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

	エッチング速度 (Å/min)	選択比 (反射防止膜のエッチング速度/DP-611HL膜のエッチング速度)
実施例1	2063.3	5.38
実施例2	2010.2	3.14
実施例3	1365.8	3.56
比較例1	633.1	1.65

【0038】

【発明の効果】本発明の反射防止膜形成用組成物は、エッチング速度がホトレジストに比べて速くエッチング選※40

※ 択比がとり易く、反射防止膜の膜厚を厚く形成でき基板上の段差を容易に平坦化できる。

フロントページの続き

(72)発明者 脇屋 和正
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 井口 悦子
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 大森 克実
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 山田 知孝
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

(8)

特開2001-92122

(72)発明者 萩原 嘉男
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AB15 AB16 AB17 AC04
AC08 AD01 AD03 BE00 BG00
DA34 FA03 FA12 FA17 FA41
5F046 PA01 PA02 PA09